

06. 8. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 30 SEP 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載され、PCT
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 9 5 6 3 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 9 5 6 3 4]

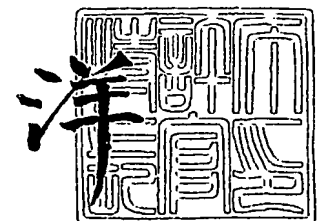
出 願 人 東 洋 紡 績 株 式 会 社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 03-0393
【提出日】 平成15年 8月19日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08J 5/18
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究
 所内
 【氏名】 向山 幸伸
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究
 所内
 【氏名】 伊藤 勝也
【特許出願人】
 【識別番号】 000003160
 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100102211
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 森 治
【選任した代理人】
 【識別番号】 100056800
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 林 清明
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 028727
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9709127

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ポリエチレンテレフタレート系樹脂 (A) 10～90重量%と、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂 (B) 90～10重量%とを配合したポリエステル系樹脂組成物からなるフィルムであって、ゲルボフレックステストとして23℃下で1000回屈曲させたときに発生するピンホール数が5個以下であることを特徴とするポリエステルフィルム。

【請求項 2】

少なくとも1方向の熱収縮率が4%以下であることを特徴とする請求項1記載のポリエステルフィルム。

【請求項 3】

ポリエステルの還元粘度が0.75以上であることを特徴とする請求項1又は2記載のポリエステルフィルム。

【請求項 4】

少なくとも一方の面に易接着性コート層、コロナ放電処理層、金属蒸着層、無機酸化物蒸着層、ヒートシール層及び印刷インキ層のうちから選ばれた少なくとも一層の表面処理層を形成したことを特徴とする請求項1、2又は3記載のポリエステルフィルム。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリエステルフィルム

【技術分野】

【0001】

本発明は、食品包装用、成形加工用に適した耐衝撃性、寸法安定性の優れたポリエステルフィルムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンテレフタレート系樹脂に代表されるポリエステルからなるフィルム（以下、フィルムの語にシートも包含して用いる）は、機械的強度、耐熱性、耐薬品性、絶縁性、寸法安定性などに優れ、包装用フィルム、磁気テープ用フィルム、写真フィルム、離型用フィルム、光学用フィルム、電子部品用フィルムなど各種用途に利用されている。

【0003】

一方、強靱性、耐ピンホール性、耐屈曲性、耐落下破袋性及び耐衝撃性等が要求される分野である水分含有食品や薬品等の包装袋などの用途にはポリアミドフィルムが使用されている。しかし、ポリアミドフィルムは平面性が悪化することがあり蒸着やコーティングなどの表面加工特性がポリエステルより劣ること、吸湿による寸法変化があること、ボイルやレトルト処理時の吸湿、寸法安定性の不良によるカール、デラミなどの問題が生じやすいことから、耐屈曲性、強靱性、耐ピンホール性、耐落下破袋性及び耐衝撃性を有し、かつ、吸湿による寸法安定性が良好なフィルムをポリエステルフィルムに期待する考えは以前から存在した。

【0004】

しかし、これらのフィルムは基材となるポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに共重合ポリエステルを混合したり（特許文献1参照）、積層フィルムの一部に使用したり（特許文献2参照）することにより、ポリエチレンテレフタレートが有する結晶性や分子配向などを若干低下させ、その分耐ピンホール性、耐屈曲性や耐衝撃性を付与させようとしたものである。そのため、ボイルやレトルト処理での吸湿、寸法安定性の問題は十分に解決できておらず、また使用する共重合ポリエステルとポリエチレンテレフタレートなどとの相溶性が悪く透明性の悪いフィルムとなったり、共重合成分そのもののコストが高くそのためフィルムの製造コストも高くなり、ポリアミドフィルムに匹敵するような製品として満足できるものは供給されていなかった。

【特許文献1】特開昭52-136276号公報

【特許文献2】特開平06-079776号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記従来のフィルムの有する問題点に鑑みなされたものであって、機械的強度、耐熱性、耐薬品性、絶縁性、寸法安定性に優れ、耐屈曲性、強靱性、耐ピンホール性、耐落下破袋性等が要求されるボイルやレトルト処理を必要とする用途、熱成形や真空成形が求められる用途、水分含有食品や薬品等の包装する用途に供するのに適したポリエステルフィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するため、本発明のポリエステルフィルムは、ポリエチレンテレフタレート系樹脂A10～90重量%と、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂B90～10重量%とを配合したポリエステル系樹脂組成物からなるフィルムであって、ゲルボフレックステストとして23℃下で1000回屈曲させたときに発生するピンホール数が5個以下であることを特徴とする。

【0007】

この場合において、ポリエステルフィルムの少なくとも1方向の熱収縮率を4%以下と

することができる。

【0008】

ここで、熱収縮率とは、150℃の雰囲気中で30分放置した後の値を意味する。

【0009】

また、この場合において、ポリエステルフィルムの還元粘度を0.75以上とすることができる。

【0010】

また、この場合において、ポリエステルフィルムの少なくとも一方の面に易接着性コート層、コロナ放電処理層、金属蒸着層、無機酸化物蒸着層、ヒートシール層及び印刷インキ層のうちから選ばれた少なくとも一層の表面処理層を形成することができる。

【発明の効果】

【0011】

本発明のポリエステルフィルムによれば、機械的強度、耐熱性、耐薬品性、絶縁性、寸法安定性に優れ、耐屈曲性、強靱性、耐ピンホール性、耐落下破袋性等が要求されるボイルやレトルト処理を必要とする用途、熱成形や真空成形が求められる用途、水分含有食品や薬品等の包装する用途に供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明のポリエステルフィルムは、好ましくは、ポリエチレンテレフタレート系樹脂A 10～90重量%と、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂B 90～10重量%とを配合したポリエステル系樹脂組成物からなるフィルムである。ポリエステル系樹脂組成物中ポリエチレンテレフタレート系樹脂A（以下、樹脂Aと略記することがある。）が10～90重量%、好ましくは15～70重量%、より好ましくは20～49重量%、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂B（以下、樹脂Bと略記することがある。）が90～10重量%、好ましくは85～30重量%、より好ましくは80～51重量%、それぞれ配合してなるものである。樹脂Aが90重量%より多い場合は対ピンホール性を向上させる効果が小さく、樹脂Bが90重量%より多い場合は樹脂Bの結晶化速度が速いためフィルムの延伸性、耐熱性が乏しくなり製膜時の破断が起りやすくなる。

【0013】

本発明のポリエステルフィルムは、ゲルボフレックステストとして23℃下で1000回屈曲させたときに発生するピンホール数が5個以下であり、好ましくは2個以下、より好ましくは0個である。ピンホール数が6個以上では、内容物を充填した袋とした場合に、袋の屈曲などによるピンホールが発生しやすく、包装材としての機能を果たさなくなる場合がある。

【0014】

また、本発明のポリエステルフィルムは、150℃30分雰囲気下での少なくとも1方向の熱収縮率が4%以下、より好ましくは3%以下、さらに好ましくは2%以下である。さらに好ましいのは、ポリエステルフィルムの150℃30分雰囲気下での縦方向及び横方向の熱収縮率のいずれもが4%以下であることである。熱収縮率が4%を越えるとボイル処理やレトルト処理時に袋のサイズが極端に小さくなったり変形が大きいなど商品としての見栄えが悪くなることがあり、また印刷など行った後の乾燥工程でフィルムの変形が起り好ましくない。

【0015】

本発明のポリエステルフィルムは、厚みが通常5～1000μm、好ましくは8～50μmである。

【0016】

また、本発明のポリエステルフィルムの還元粘度（ η_{sp}/c ）は好ましくは0.75以上、より好ましくは0.80以上、さらに好ましくは0.90以上である。還元粘度が0.75未満では、樹脂Aと樹脂Bが90/10～10/90重量%の比率にあっても耐

ピンホール性が悪くなる場合がある。

【0017】

還元粘度 (η_{sp}/c) が 0.75 以上のポリエステルフィルムを得るためには、ポリエステル系樹脂組成物を構成する、還元粘度が 0.75 以上の樹脂 A 及び／又は還元粘度が 0.75 以上の樹脂 B を使用する。また、フィルムの製膜工程において、特に熔融押出し工程において分子量低下を抑制することが好ましく、具体的には、樹脂温度 280℃ 以下で押出す、押出機内の滞留時間を短くする等の方法により、原料本来の粘度に合せて条件を決めるのが実用的である。

【0018】

本発明に用いるポリエチレンテレフタレート系樹脂 A は、テレフタル酸及びエチレングリコールを主体とするホモポリマーからなることが好ましいが、耐熱性やその他特性を損なわない範囲で、20モル%以下、好ましくは 0.1～10モル%の異なる酸成分又はグリコール成分を共重合した共重合ポリエステルであってもよい。

【0019】

本発明に用いるポリエチレンテレフタレート系樹脂が共重合体であるときは、その共重合成分とすることができるモノマーを下記に例示する。

【0020】

共重合に用いることができるジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸の例としては、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸等を挙げることができる。また、脂肪族ジカルボン酸の例としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等を挙げることができ、脂環族ジカルボン酸の例としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸とその酸無水物等を挙げることができる。重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸の例としては、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸として、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、不飽和二重結合を含有する脂環族ジカルボン酸として、2,5-ノルボルネンジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸等を挙げることができる。

【0021】

一方、共重合に用いることができるグリコールとしては、炭素数 3～10 の脂肪族グリコール、炭素数 6～12 の脂環族グリコール及びエーテル結合含有グリコール等を挙げることができる。炭素数 3～10 の脂肪族グリコールとしては、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール等を挙げることができる。炭素数 6～12 の脂環族グリコールとしては、1,4-シクロヘキサジメタノール等を挙げることができる。

【0022】

さらに、エーテル結合含有グリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、さらにビスフェノール類の 2 つのフェノール性水酸基にエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを付加して得られるグリコール類、例えば 2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等を挙げることができる。

【0023】

本発明に用いるポリブチレンテレフタレート系樹脂は、テレフタル酸及びブタンジオールを主体とするホモポリマーからなることが好ましいが、耐熱性やその他特性を損なわない範囲で、20モル%以下、好ましくは 10モル%以下の異なる酸成分又はグリコール成分を共重合した共重合ポリエステルであってもよい。また、ポリトリメチレンテレフタレート系樹脂は、テレフタル酸及びトリメチレングリコールを主体とするホモポリマーからなることが好ましいが、耐熱性やその他特性を損なわない範囲で、20モル%以下、好ま

しくは0.1～10モル%の異なる酸成分又はグリコール成分を共重合した共重合ポリエステルであってもよい。

【0024】

本発明に用いるポリブチレンテレフタレート系樹脂又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂が共重合体であるときは、その共重合成分とすることができるモノマーを下記に例示する。

【0025】

共重合に用いることができるジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸の例としては、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸等を挙げることができる。また、脂肪族ジカルボン酸の例としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等を挙げることができ、脂環族ジカルボン酸の例としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸とその酸無水物等を挙げることができる。重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸の例としては、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸として、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、不飽和二重結合を含有する脂環族ジカルボン酸として、2,5-ノルボルネンジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸等を挙げることができる。

【0026】

一方、共重合に用いることができるグリコールとしては、炭素数2～10の脂肪族グリコール、炭素数6～12の脂環族グリコール及びエーテル結合含有グリコール等を挙げることができる。炭素数2～10の脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール等を挙げることができる。炭素数6～12の脂環族グリコールとしては、1,4-シクロヘキサンジメタノール等を挙げることができる。

【0027】

さらに、エーテル結合含有グリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、さらにビスフェノール類の2つのフェノール性水酸基にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドを付加して得られるグリコール類、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等を挙げることができる。

【0028】

本発明のポリエステルフィルムはポリエステル系樹脂組成物中に微粒子を任意の量含有させることが可能であり、例えば、二酸化珪素、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、テレフタル酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、シリコン粒子、等が挙げられるが、無機系滑剤が好ましい。なお、熔融混合に際し、滑剤の他に、必要に応じて、安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤、帯電防止剤等の添加剤を含有させることができる。

【0029】

本発明のポリエステルフィルムを製造する方法については、特に限定されるものではないが、好ましくは以下に述べる方法である。

【0030】

まず、押出工程において、樹脂A、樹脂Bを混合し、押出機に投入、熔融し、T-ダイを用いて押出し、静電密着法などにより冷却ロールに密着させ、冷却固化させることにより未延伸フィルムを得る。その際、押出機の温度は、押出機のフィード部、圧縮部及び計量部、さらにフィルタ、樹脂流路、T-ダイまで全て280℃以下とすることが好ましい。

【0031】

一般に、押出の温度条件が記載されている場合は、樹脂がＴ－ダイに入る直前やＴ－ダイから出た直後の樹脂温度をもって押出の温度条件としていることが多い。そのため樹脂がＴ－ダイに入る直前やＴ－ダイから出た直後の樹脂温度を制御しても、それまでの押出工程中の樹脂温度とは必ずしも一致しない。スクリュー形状などその機台が持つ固有の状態と生産速度や安定性の点から、意図的に押出機のフィード部、圧縮部及び計量部、さらにフィルタなどの樹脂流路を変化させることが多く、各部の温度は実際には異なっている場合が多い。

【0032】

本発明においては280℃を越えるゾーンをなくすことが好ましい。その理由は、樹脂流路に280℃を越える部分があると樹脂Bの分解が280℃付近から加速され、樹脂Aと樹脂Bとのエステル交換が促進されることにより共重合化され耐熱性が悪くなり、製膜時の延伸性や熱固定処理での強度が低下することがあるからであり、さらに、結晶化挙動の変化により、ボイルやレトルトなどの熱処理時に白化しやすくなることがあるからである。

【0033】

得られた未延伸フィルムは本発明の要件を満たせば使用できるが、好ましくは未延伸フィルムを少なくとも一軸に延伸する、より好ましくは二軸以上延伸することである。延伸方式は、チューブラー延伸、パンタグラフ方式による同時二軸延伸、リニアモータ方式による同時又は逐次二軸延伸、加熱ロールとテンターの組合せによる逐次二軸延伸などの方式が挙げられる。逐次二軸方式の場合は、縦－横、横－縦、縦－縦－横、縦－横－縦、縦－横－横、縦－縦－縦－横などの延伸方式が挙げられる。

【0034】

ここでは、一般的な縦－横方式による逐次二軸延伸を例に説明する。

【0035】

得られた未延伸フィルムは、加熱した周速差のあるロールに導かれ、そこで縦方向に2～5倍延伸される。延伸温度は、構成する樹脂により異なるが、50～120℃である。

【0036】

縦方向に延伸されたフィルムは、テンターに導かれ横方向に3～6倍延伸される。延伸温度は、構成する樹脂により異なるが、70～150℃である。

【0037】

本発明における少なくとも一方向の熱収縮率が4%以下のフィルムを得るためには、延伸終了後に熱固定が必要である。熱固定は横延伸終了後引き続きテンター内で200℃～235℃、好ましくは210℃から225℃で行われる。200℃未満では熱収縮率が4%以下のフィルムは得られない。また、235℃を越えると熱収縮率を小さくすることはできるものの破断強度や突き刺し強度等の機械的強度が小さくなり、フィルム製造時や加工時の破断及び包装袋の破袋を起こしやすくなり実用的ではなく、さらに耐ピンホール性も悪くなる。また、好ましくは熱固定時に横方向に2～7%緩和させることにより、熱収縮率の小さいフィルムが得られやすくなる。なお、熱固定はテンターから出たフィルムをロールなどで縦方向に緩和させながら行うことも可能である。

【0038】

本発明におけるポリエステルフィルムは、ゲルボフレックステストとして23℃雰囲気下で1000回屈曲させたときに発生するピンホール数が5個以下であり、好ましくは2個以下、より好ましくは0個である。6個以上では、内容物を充填した袋とした場合に、袋の屈曲などによるピンホールが発生しやすく、包装材としての機能を果たさなくなる場合がある。

【0039】

本発明のポリエステルフィルムには、製膜時ならびに印刷等加工時の走行性を考慮して、通常にフィルムに添加されるような滑剤を添加することができる。滑剤としては、二酸化珪素、カオリン、クレイ、炭酸カルシウム、テレフタル酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、シリコン粒子、等が挙げられるが、無機系滑剤が

好ましい。なお、溶融混合に際し、滑剤の他に、必要に応じて、安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤、帯電防止剤、等の添加剤を含有させることができる。

【0040】

本発明のポリエステルフィルムは、その少なくとも一方の面に易接着性コート層、コロナ放電処理層、金属蒸着層、無機酸化物蒸着層、ヒートシール層及び印刷インキ層のうちから選ばれた少なくとも一層の表面処理層を形成することができる。

【0041】

本発明のポリエステルフィルムは、易接着性コート層を設けることにより印刷性、易接着性、ガスバリア性、帯電防止性などを付与できる。ポリエステルフィルムの少なくとも一方の面に形成する易接着性コート層に用いるコート剤はポリエステルフィルムに対して接着性を有するコート剤であれば特に限定されないが、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂及びそれらの共重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂などからなるコート剤が例示される。ポリエステルフィルムと印刷インキ層、蒸着層などとの接着性を良好にするには、ポリエステル樹脂系コート剤を用いるのが好ましい。1液性又は2液性のポリウレタン樹脂系コート剤も好ましい例である。2液性のポリウレタン系コート剤の具体例としては商品名タケラックA2027とタケネートA3（いずれも武田薬品工業社製）、ポリエステル樹脂系コート剤としては商品名バイロン（東洋紡績社製）を例示することができる。

【0042】

本発明において易接着性コート層中に微粒子、帯電防止剤、界面活性剤、酸化防止剤、耐光剤、ゲル化防止剤などを含有することができる。微粒子としては、例えば、粒径が0.01~10 μ m程度の炭酸カルシウム、沈降性炭酸バリウム、シリカ、タルクなどの無機粒子やポリスチレン系、ポリエステル系、メラミン系、ベンゾグアナミン系、アクリル系などの有機粒子を挙げることができる。

【0043】

本発明において易接着性コート層を形成する場合には、製膜安定性及び透明性を低下させず、易接着性コート層に耐水性を保持させ、ボイル処理時に蒸着層のはく離や破壊が起こることを防止し、かつ、ボイル処理後のガスバリア性の低下防止を両立させるため、好ましくは、一軸延伸フィルムにコート液を塗布し、テンターへ導いて直角方向に延伸することも好ましい方法である。このとき、一軸延伸フィルムにコート液を塗布し、乾燥させてからテンターへ導くことも好ましい。ポリブチレンテレフタレート系樹脂及びポリトリメチレンテレフタレート系樹脂はポリエチレンテレフタレート系樹脂に比べ結晶化速度が速いため、一軸延伸フィルムに塗布したコート液を乾燥させずにテンターに導くと、横延伸温度及びその前の予熱温度を高く設定する必要がある。その結果、フィルムが結晶化することによる白化（ヘイズが高くなる）や破断が生じやすくなる。そのため、コート後に40~70℃で易接着性コート層を乾燥させることが好ましい。乾燥温度が70℃を越えると、一軸延伸フィルムの結晶化が始まり、白化や破断の原因となりやすい。また、乾燥温度が40℃未満では、乾燥が不十分となりやすい。

【0044】

本発明において易接着性コート層を形成する方法は、通常のコーティング方法を用いることができ、例えばグラビアコート、マイクログラビアコート、バーコート、リバースロールコート、リバーススキスロールコート、コンマコート、ダムコート、カーテンコート、ディップコート、ブレードコートなどの方式が採用できる。

【0045】

また、本発明のポリエステルフィルムの少なくとも一方の面にコロナ放電処理等の表面活性化処理層を形成させることができる。かかる表面改質は、フィルム表面の極性基の改質であることから、フィルム表面の濡れ性が改善され、表面活性化処理層表面の濡れ張力を35 dyne/cm以上とすることにより、印刷時のインキ抜けを少なくすることができる。

【0046】

また、本発明のポリエステルフィルムの少なくとも一方の面に金属蒸着層又は無機酸化物蒸着層を形成してガスバリア性を付与することも可能である。金属蒸着層を形成するのに好適な金属としては、アルミニウム、パラジウム、亜鉛、ニッケル、金、銀、銅、インジウム、錫、クロム、チタンなどが挙げられる。代表的にはアルミニウムが用いられる。また、無機酸化物蒸着層を形成するのに好適な無機酸化物としては、透明性とガス遮断性を示す無機酸化物の蒸着層が形成できればよく金属の酸化物、非金属の酸化物が広く用いられ、特に酸化珪素及び／又は酸化アルミニウムを主成分とした蒸着層が好適である。金属又は無機酸化物の蒸着層の膜厚は限定するものでなく任意であるが、通常10～5000 Å、より好ましくは50～2000 Åの範囲である。

【0047】

金属又は無機酸化物の蒸着層の形成には、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレート法等の物理蒸着法、あるいはCVD等の化学蒸着法等を適宜用いることができ、このとき採用される加熱法としては、抵抗加熱、誘導加熱、電子線加熱等が適用採用できる。反応ガスとして酸素、窒素、水素、アルゴン、炭素ガス、水蒸気等を導入したり、オゾン添加、イオンアシスト等の手段を用いる反応性蒸着法を採用してもよく、また、基板にバイアスを印可したり、基板の加熱、冷却等製膜条件の変更も可能である。このような蒸着材料や、反応ガス、基板バイアス、加熱・冷却条件は、スパッタリング法やCVD法を採用する際に於いても同様に変更可能である。金属又は無機酸化物の蒸着前あるいは蒸着中に、被蒸着基材表面に、コロナ放電処理、火炎処理、低温プラズマ処理、グロー放電処理、逆スパッタ処理、粗面化処理等をほどこして金属又は無機酸化物の密着強度を一層高めることも有効である。

【0048】

また、本発明のポリエステルフィルムはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の単独重合体やこれらのモノマー成分を有する共重合体等のポリオレフィンからなるヒートシール層を設けることにより熱接着性を付与することができる。ヒートシール層を設ける方法は、押出ラミネート、フィルムラミネート及び共押出方法によりフィルム製膜時に付与する方法などが挙げられる。

【0049】

また、本発明のポリエステルフィルムは、その少なくとも一方の面に印刷インキ層を形成することができる。印刷インキ層を形成する方法は、フィルム厚み、サイズ、連続か又は枚葉かなどにより、グラビア印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷その他の印刷方法の中から任意の方法が採用できるが、最も一般的には連続フィルムに対しグラビア印刷法又はオフセット印刷法により印刷インキ層を形成する。

【0050】

印刷インキ層を形成するのに用いる印刷インキは、通常使用されるインキ、例えば顔料又は染料からなる着色体、バインダー、揮発性有機溶剤を構成成分とするインキを使用する。印刷インキ層で光線、特に紫外線を遮断しようとするときは、紫外線遮断性を有するインキ層を形成する。

【0051】

通常、ポリエステルフィルム上に印刷インキ層を形成した後、印刷インキ層のポリエステルフィルムに接する面の反対側の面にヒートシール層をラミネート又は塗布する。したがって、印刷後、連続的にヒートシール層を積層する方法が最も効率的であり、コスト的にも有利である。

【0052】

本発明のポリエステルフィルムは、従来ナイロンフィルムが使用されている用途、具体的には耐ピンホール性や耐破袋性が要求される食品用包装材として、特にポリエステルが耐熱性や吸湿寸法安定性に優れる点を活用してボイル処理やレトルト処理加工を施す水産加工品、漬物、惣菜、蓄肉加工品等の包装材として有効に活用することができる。さらにペットフード、農薬、肥料、輸液パック、あるいは半導体や精密材料包装など医療、電子、化学、機械などの産業材料包装にも有効に活用することができる。また、ポリエステル

フィルムの耐熱性や耐衝撃性、結晶化特性を活かし、真空成形や圧空成形を利用する成形容器などの包装材やプリペイドカード、電子機器ケースの材料としても有用である。

【実施例】

【0053】

以下、実施例により具体的に説明する。なお、各特性値は、次のようにして測定した。

【0054】

1. ゲルボテスト評価

ゲルボフレックステスター（テスター産業社製、製造番号27793）において雰囲気温度を23℃となるよう設定し、ねじり角440°がストローク長155mmの条件で1000回のゲルボ繰り返しを行うように設定したフィルムサンプル（チャック間距離178mm、直径89mmφ）について、ねじり処理後のピンホール個数を測定した（濾紙上でインキの透過箇所を数えた）。5枚の試料について測定し、得られたピンホールを平均して平均ピンホール個数をピンホール数（個）とし、耐ピンホール性を比較した。

【0055】

2. 熱収縮率

サンプルを10mm×150mmにカットし、100mm間隔で標線を入れたものを10本作成する。その後、無荷重下で150℃のギアオープン中に30分間放置し、取り出した後に室温で標線の間隔を測定して、下式に従い求め、10本の平均値を各サンプルの熱収縮率（%）とした。

【0056】

$$\text{熱収縮率} = ((A - B) / A) \times 100$$

A：加熱前の標線の間隔距離

B：加熱後の標線の間隔距離

【0057】

3. 還元粘度

還元粘度 (η_{sp}/c)

ポリマー0.125gをフェノール/テトラクロロエタン=6/4（重量比）25mLに溶解しウペローデ粘度管を用いて25℃で測定した。単位はdL/gである。樹脂はチップの形状で、フィルムは細断して測定に供する。

【0058】

4. ボイル試験

得られたポリエステルフィルムにシーラントフィルムとして未延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡績社製P1153：50μm）をドライラミネートし、インパルスシーラーで4方をシールし、150mm×150mmの水が充填された袋を作成し、95℃の熱水中に30分間浸漬し、破袋や袋表面の外観不良（シワ、白化）の有無を評価した。

【0059】

5. レトルト試験

得られたポリエステルフィルムにシーラントフィルムとして未延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡績社製P1153：50μm）をドライラミネートし、インパルスシーラーで4方をシールし、150mm×150mmの水が充填された袋を作成し、120℃30分間レトルト処理し、破袋や袋表面の外観不良（シワ、白化）の有無を評価した。

【0060】

6. 印刷試験

3色グラビア印刷機（モダンマシナリー社製）を用いて、得られたポリエステルフィルムの片面に、大日本インキ化学工業社製グラビアインキ「ユニビアA」の青、赤、白を3色連続でグラビア印刷し、外観不良や印刷ズレがないか目視評価した。なお印刷は、速度50m/分、乾燥温度90℃で実施した。

【0061】

7. 振動試験

得られたポリエステルフィルムにシーラントフィルムとして未延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡績社製 P1153: $50\mu\text{m}$ ）をドライラミネートし、インパルスシーラーで4方をシールし、 $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ の水が充填された袋を10個作成し、幅 $200\text{mm}\times$ 奥行 $200\text{mm}\times$ 高さ 40mm の段ボール箱10個に各1袋ずつ入れ、2列5箱重ねた状態で、実際の製品の輸送のモデルとして、 10°C 雰囲気下で振幅 50mm 、振動速度 180 往復/分で10時間振動させ、発生したピンホール数（個）の平均値で表した。

【0062】

（実施例1）

樹脂Aとして予め二酸化珪素（F）（富士シリシア社製サイリシア310）を 2000ppm 重合時に添加したポリエチレンテレフタレート樹脂A1（還元粘度 0.75 ）、樹脂Bとしてポリブチレンテレフタレート樹脂B1（還元粘度 1.20 ）、を樹脂A1/樹脂B1 = $40/60$ （重量部）となるように単軸押出機（ 65ϕ ）に投入した。押出機の温度設定は、押出機の供給部（Ex1）、圧縮部（Ex2）、計量部（Ex3）及びフィルタまでの流路、フィルタ部、ダイまでの流路、ダイの温度設定をEx1は 240°C 、Ex2からフィルタ部までは 260°C 、それ以降は 255°C に設定して樹脂を供給した。なお、樹脂のT-ダイから出た直後に実測した樹脂の温度は 258°C であった。なおフィルタは 200 メッシュのものを使用した。T-ダイから出た樹脂は、静電密着にて 20°C に冷却したロール上で急冷し、厚さ約 $200\mu\text{m}$ の未延伸フィルムを得た。そのフィルムを、ロール延伸機に供給し、 80°C で 3.4 倍に縦方向に延伸した。引き続いてテンター内において 95°C で 3.8 倍に横延伸し、そのままテンター内にて 200°C で約10秒、 210°C で約10秒、 7% 横方向に緩和しながら熱固定処理し、約 $15\mu\text{m}$ のポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表1に示す。

【0063】

（実施例2）

原料を樹脂A1/樹脂B1 = $85/15$ （重量部）とし、押出工程の温度条件をEx1は 250°C 、Ex2からフィルタ部までを 270°C 、それ以降は 255°C の設定とし、縦方向の延伸温度を 105°C 、横方向の延伸温度を 115°C とした以外は実施例1と全く同様の方法において、ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表1に示す。

【0064】

（実施例3）

原料を樹脂A1/樹脂B1 = $15/85$ （重量部）とし、縦方向の延伸温度を 52°C 、横方向の延伸温度を 72°C とした以外は実施例1と全く同様の方法において、ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表1に示す。

【0065】

（比較例1）

樹脂Aとして予め二酸化珪素（F）（富士シリシア社製サイリシア310）を 2000ppm 重合時に添加したポリエチレンテレフタレート樹脂A2（還元粘度 0.65 ）、樹脂Bとしてポリブチレンテレフタレート樹脂B2（還元粘度 0.75 ）として、樹脂A2/樹脂B2 = $50/50$ （重量部）とした以外は実施例1と全く同様の方法において、ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表1に示す。

【0066】

（比較例2）

原料を樹脂A1/樹脂B1 = $95/5$ （重量部）とした以外は実施例2と全く同様の方法において、ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表1に示す。

【0067】

（比較例3）

横延伸後の熱固定処理を 225°C で約10秒、 235°C で約10秒とした以外は実施例

2 と全く同様の方法において、ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 8 】

(比較例 4)

押出機の場合として、E x 2 からフィルタ部までを 2 8 5 ℃、それ以降は 2 7 5 ℃の設定とし、他の部分は実施例 1 と全く同様の条件でポリエステルフィルムを作成した。このとき T-ダイから出た直後の樹脂は 2 7 8 ℃であった。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 9 】

上記結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 0 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
原料ポリエステル樹脂	A 1	50	85	15	—	95	50
	A 2	—	—	—	50	—	—
	B 1	50	15	85	—	5	50
	B 2	—	—	—	50	—	—
押出機圧縮部温度	(°C)	260	270	260	260	260	285
ダイ出口樹脂温度	(°C)	258	260	258	258	258	278
熱固定処理温度	(°C)	200	200	200	200	225	200
	(°C)	210	210	210	210	235	210
還元粘度	(dL/g)	0.88	0.77	1.04	0.72	0.73	0.74
熱収縮率(150°C30分)(%)	タテ	3.0	3.1	3.0	3.0	3.3	3.1
	ヨコ	2.8	2.8	3.0	2.9	3.0	2.8
ゲルポステ評価(ピンホール数)	(個)	2	5	2	24	35	14
ボイル評価	外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好
レトリット評価	外観	良好	良好	良好	白化	良好	白化
グラビア印刷評価	外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好
振動試験評価(ピンホール数)	(個)	1	2	0	5	7	3

【0071】

以上、本発明のポリエステルフィルムについて、複数の実施例に基づいて説明したが、本発明は上記実施例に記載した構成に限定されるものではなく、各実施例に記載した構成を適宜組み合わせる等、その趣旨を逸脱しない範囲において適宜その構成を変更することができるものである。

【産業上の利用可能性】

【0072】

以上、本発明のポリエステルフィルムは、機械的強度、耐熱性、耐薬品性、絶縁性、寸法安定性に優れているという特性を有していることから、耐屈曲性、強靱性、耐ピンホール性、耐落下破袋性等が要求されるボイルやレトルト処理を必要とする用途、熱成形や真空成形が求められる用途に好適に用いることができるほか、例えば、水分含有食品や薬品等の包装する用途にも用いることができる。

【書類名】要約書**【要約】**

【課題】機械的強度、耐熱性、耐薬品性、絶縁性、寸法安定性に優れ、耐屈曲性、強靱性、耐ピンホール性、耐落下破袋性等が要求されるボイルやレトルト処理を必要とする用途、熱成形や真空成形が求められる用途、水分含有食品や薬品等の包装する用途に供するのに適したポリエステルフィルムを提供すること。

【解決手段】ポリエチレンテレフタレート系樹脂（A）10～90重量%と、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂（B）90～10重量%とを配合したポリエステル系樹脂組成物からなるフィルムであって、ゲルボフレックステストとして23℃下で1000回屈曲させたときに発生するピンホール数が5個以下であることを特徴とする。

【選択図】なし

特願 2 0 0 3 - 2 9 5 6 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 1 6 0]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号
氏 名	東洋紡績株式会社